Über die Condensation

von

p-Isopropylmandelsäure

mit Phenolen.

Von

Dr. Thor Thommesen.

Über die Condensation

von

p-Isopropylmandelsäure

mit Phenolen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Thor Thommesen

aus Arendal, Norwegen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1898

Dem Andenken

meines teuren Vaters

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0056

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz im Wintersemester 1896-1897, Sommersemester 1897 und der ersten Hälfte des Wintersemesters 1897-98 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch dem Assistenten Herrn Dr. H. Simonis sage ich meinen besten Dank für seine freundliche Unterstützung.

EINLEITUNG.

Die ersten erfolgreichen Versuche, Phenole mit Aldehyden bezw. Alkoholen zu condensieren, wurden von Baeyer [1] respektive Liebmann [2] angestellt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen lässt sich darin zusammenfassen, dass die Carbinol- und die Aldehydgruppe fähig sind, gegen ein bezw. zwei Moleküle Phenol unter Wasseraustritt zu reagieren, Vorgänge, die sich für die einfachsten Fälle durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen lassen :

I. $C_7H_9OH + C_6H_5OH = C_7H_9 . C_6H_4OH + H_2O.$

II. $C_6H_5CHO + 2\,C_6H_5OH =$
$C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2 + H_2O.$

Der Eingriff des Aldehyd- oder Alkoholrestes geschieht in die Parastellung zum Phenolhydroxyl.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **5**, 25, 280, 1095.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1842 ; vgl. **15**, 150, 1991.

Auch organische Säuren sind imstande Condensationsprodukte zu bilden, indem hier die Carboxylgruppe wiederum das zur Hydroxylgruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom unter Abspaltung von Wasser eliminiert, z. B. :

$$HO . C_6H_4 . COOH + C_6H_5OH =$$
$$H_2O + HO . C_6H_4 . CO . C_6H_4OH.$$

Darauf bezügliche Arbeiten sind von v. Nencki und Sieber [1], sowie von Michaël [2] im Jahre 1881 veröffentlicht worden.

Mit diesen drei Klassen von Condensationsprodukten waren aber die theoretisch möglichen Phenolcondensationen noch nicht erschöpft, indem bis dahin z. B. solche Säuren, welche neben der Carboxylgruppe noch eine Aldehyd- oder Carbinolgruppe enthielten, d. h. die Aldehydosäuren und Alkoholsäuren noch nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen waren.

Die Constitution der eventuell aus den letztgenannten Säuren entstehenden Produkte war mit Bestimmtheit nicht vorauszusehen, indem es zweifelhaft war, wie sich die einzelnen aktiven Gruppen an der Einwirkung auf Phenol beteiligen würden.

Versuche, eine aliphatische Alkoholsäure mit

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F., **23,** 147, 540, 546.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **14,** 656 ; vergl. Amer. chemical Journal **5,** 81.

Phenolen zu condensieren, wurden zuerst von H. v. Pechmann [1] im Jahre 1884 angestellt. Er untersuchte nämlich die Einwirkung von Äpfelsäure auf Phenol unter Anwendung eines wasserentziehenden Mittels.

Er erhielt auch in der That ein Condensationsprodukt, das Cumarin; jedoch hatte sich dasselbe erst in dritter Phase nach Abspaltung von Ameisensäure und Wasser gebildet, indem der intermediär entstehende Halbaldehyd der Malonsäure nach der bekannten Art der Aldehyde reagierte.

Die Äpfelsäure als solche war also nicht in Reaktion getreten.

Diese merkwürdige Reaktion war aber eine wichtige Stütze für die Annahme, dass die Aldehydosäuren — in diesem Falle also vermutlich die der Formel $CHO.CH_2.COOH$ — hinsichtlich der Aldehydgruppe Condensationsprodukte mit Phenol zu liefern imstande sind.

Zu ganz ähnlichen Resultaten gelangten Liebermann und Seidler [2] bei einer kleinen Untersuchung über die Opiansäure auf Phenole, sowie später Bistrzycki und Oehlert [3].

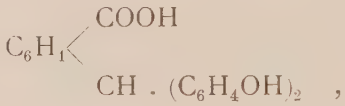
Letztere condensierten nämlich die einfachste o-Aldehydobenzoesäure, die Phtalaldehydsäure mit

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 1646.

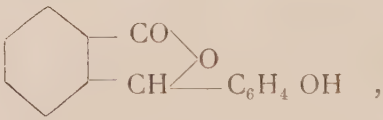
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 873.

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632 und G. J. Oehlert, Inaug.-Diss., Berlin, 1893.

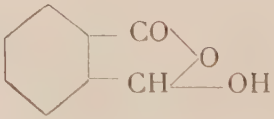
Phenolen und erhielten unter Zuhülfenahme von concentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel Triphenylmethanderivate, gebaut wahrscheinlich nach dem einfachsten Schema :



bei Anwendung einer Schwefelsäure von weniger als 73 % erhielten sie jedoch Oxyphenylphtalide, z. B. :



indem hierbei die Phtalaldehydsäure in ihrer desmotropen Form



reagierte.

Diese Befunde liessen also hinsichtlich der Condensationsfähigkeit der Aldehydosäuren mit Phenolen keinen Zweifel aufkommen, und es erübrigte nun noch, auch die aromatischen Alkoholsäuren auf diese Fähigkeit zu untersuchen.

Das thaten Bistrzycki und Flatau, welche im

Jahre 1895 die Condensation der einfachsten aromatischen Alkoholsäure, der Mandelsäure,

$$C_6H_5 — CHOH — COOH,$$

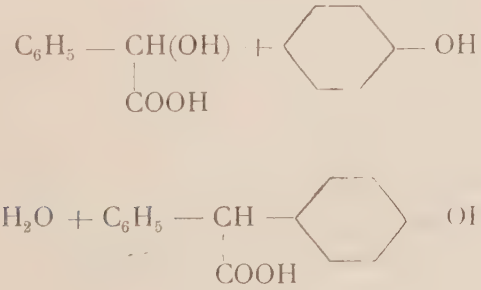
mit verschiedenen einwertigen Phenolen, sowie einem zweiwertigen, dem Hydrochinon, bewerkstelligten [1].

Zur Condensation verwendeten sie eine 73-prozentige Schwefelsäure und erzielten hierbei folgende Resultate :

Je ein Molekül Mandelsäure und Phenol condensieren sich unter gewissen Umständen so, dass die Carbinolgruppe der Mandelsäure entweder in die Parastellung, oder in die Orthostellung zum Phenolhydroxyl eingreift ; im letzteren Falle wird durch weitere Wasserabspaltung ein γ-Lacton gebildet.

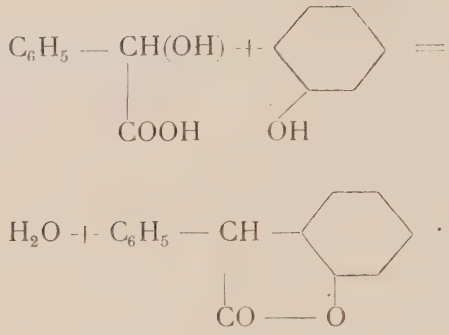
Diese Reaktionen verlaufen also im Sinne der Gleichungen :

I.



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 989. **30,** 124. — Flatau, Berner Inaug.-Diss., Berlin, 1895.

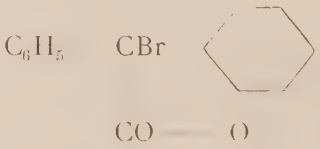
II.



Im ersten Falle entsteht die p-Oxydiphenylessigsäure, im zweiten das o-Oxydiphenylessigsäurelacton.

Bistrzycki und Flatau zeigten dann weiter, dass in dem Lacton das Wasserstoffatom der Methingruppe sich mit grosser Leichtigkeit gegen Brom austauschen lässt.

Es ensteht dadurch das o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton,



wiederum ein sehr reaktionsfähiger Körper.

Ferner kann das Lacton leicht zur zugehörigen Säure aufgespalten werden, sowie auch zu Derivaten derselben.

G. Cramer [1] stellte so mittelst concentriertem

[1] G. Cramer, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1897.

Ammoniakwasser das o-Oxydiphenylessigsäureamid und analog dessen Alkylverbindungen dar, durch Aufspalten mittelst Alkohol den o-Oxydiphenylessigsäureäthylester.

H. Simonis [1] untersuchte mit Erfolg die Condensationen von Mandelsäure mit Resorcin und Orcin.

Falls bei den Phenolen die Parastellung zum Phenolhydroxyl nicht besetzt ist, entstehen neben den o-Lactonen die Parasäuren analog der oben erwähnten Condensation mit Phenol. Diese Parasäuren wurden von K. v. Tymieniecki näher untersucht [2].

Alle diese Untersuchungen waren hinsichtlich der einen Componente der Condensation — der Mandelsäure — nicht variiert worden.

Es erschien nun wünschenswert, Untersuchungen darüber anzustellen, ob auch die Substitutionsderivate der Mandelsäure imstande seien, mit Phenolen Condensationsprodukte zu liefern.

Leider sind die meisten bekannten substituierten Mandelsäuren so schwer zugänglich, oder ihre Darstellung so kostspielig, dass man nicht daran denken konnte, grössere Mengen davon darzustellen, wie sie erforderlich gewesen wären, um als Ausgangsmaterial für Versuche in der angedeuteten Richtung zu dienen.

Nur zwei Substitutionsprodukte der Mandelsäure

[1] H. Simonis, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1897.
[2] K. v. Tymieniecki, Inaug.-Diss., Freiburg, Schweiz, 1898.

schienen relativ genügend leicht zugänglich, um sie auf ihre Condensationsfähigkeit mit Phenolen prüfen zu können : die m-Nitro- und die p-Isopropylmandelsäure.

Versuche, die erstere Säure mit Phenolen zu condensieren, wurden von T. Heiberg im hiesigen Laboratorium unternommen, jedoch mit negativem Erfolge.

Es bildeten sich dabei — nach gefl. Privatmitteilung des genannten Herrn — nur unerquickliche, tiefrote Harze.

So blieb als einzige, relativ leicht zugängliche substituierte Mandelsäure nur die Isopropylmandelsäure für das Studium der Condensation mit Phenolen übrig.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki unterzog ich daher die Isopropylmandelsäure einer näheren Untersuchung in der genannten Richtung.

Diese Säure,

wurde zuerst von Raab [1] dargestellt durch Addition

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **8**, 1148.

von Blausäure an Cuminol und Verseifen des gebildeten Nitrils :

$$C_3H_7 . C_6H_4 . CHO + HCN = C_3H_7 . C_6H_4 . CH(OH) . CN.$$

$$C_3H_7 . C_6H_4 . CH(OH) . CN + 2\ H_2O =$$

$$C_3H_7 . C_6H_4 . CH(OH) . COOH + NH_3.$$

Er verfuhr so, dass er « den Cuminaldehyd mit der nötigen Menge Blausäure und Salzsäure versetzte, in verdünntem Alkohol löste und die Lösung im geschlossenen Rohre 15 Stunden lang auf 120-130° erhitzte ».

Die von Raab erhaltene Ausbeute von Isopropylmandelsäure war ausserordentlich gering. Durch scheinbar geringfügige Änderungen der Versuchsbedingungen gelang es indessen Plöchl [1], die Methode so zu verbessern, dass « die Ausbeute nichts zu wünschen übrig lässt ».

Er addierte nämlich Blausäure in statu nascendi an Cuminol, indem er zu einem Gemisch von Cuminol, Kaliumcyanid und Äther die erforderliche Menge von rauchender Salzsäure zutropfen liess, und verseifte das so gebildete Cyanhydrin des Cuminols (Isopropylmandelsäurenitril) nach dem Abgiessen vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid und dem Verdunsten des Äthers, indem er es mit rauchender Salzsäure 1-2 Tage in gelinder Wärme stehen liess.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1316.

Geringe Änderungen am letzteren Verfahren nahmen Fileti und Amoretti [1] vor, welche die Salzsäure zu einem mit Wasser befeuchteten Gemisch von Cuminol und Kaliumcyanid ohne Zusatz von Äther zutropfen liessen.

Das nach vielen Versuchen von mir adoptierte Verfahren wird im experimentellen Teile genau beschrieben werden.

[1] Gazzetta chimica Italiana XXI, 41-52. — Vergl. auch Ber. d. D. chem. Ges. **24c**, 209.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I.

Darstellung der Isopropylmandelsäure.

Das zur Darstellung der Isopropylmandelsäure erforderliche Cuminol (p-Isopropylbenzaldehyd) wurde käuflich bezogen [1].

Zu seiner Überführung in Isopropylmandelsäure wurden die in der Einleitung bereits erwähnten Methoden von Plöchl und von Fileti und Amoretti wiederholt benutzt unter strengster Innehaltung der von den genannten Autoren angegebenen Bedingungen. Dabei erwies sich die Methode von Plöchl als vorteilhafter; jedoch auch sie lieferte sehr ungleiche Ausbeuten. Um diesen Übelstand zu heben, wurden die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise abgeändert, doch gelang es nicht, ein Verfahren

[1] Von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

zu finden, welches mit voller Sicherheit stets befriedigende Ausbeuten liefert.

Besonders erwähnt sei, dass auch versucht wurde, das p-Isopropylbenzaldehydcyanhydrin nach dem Verfahren darzustellen, nach welchem Carl Pape [1] neuerdings Benzaldehyd in Mandelsäurenitril übergeführt hat. Zu diesem Zwecke wird die Alkalibisulfitverbindung des Benzaldehyds mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und mit etwas mehr als der berechneten Menge einer concentrierten Lösung von Kaliumcyanid versetzt, wodurch die Bisulfitverbindung schnell in Lösung geht und sich sofort das Nitril der Mandelsäure als gelbes Öl abscheidet.

$$C_6H_5CHO \cdot KHSO_3 + KCN =$$
$$C_6H_5CH(OH)CN + K_2SO_3.$$

Die Ausbeute ist quantitativ und das Produkt reiner als das nach den bisher bekannten Methoden dargestellte Nitril.

Versucht man diese Methode auch auf den Cuminaldehyd zu übertragen, so scheidet sich beim Versetzen der Cuminaldehydbisulfitverbindung mit concentrierter Kaliumcyanidlösung hauptsächlich unverändertes Cuminol ab, neben nur geringen Mengen des Cyanhydrins.

Die Arbeitsweise, welche sich schliesslich relativ

[1] D. R.-P. 85230. — Ber. d. D. chem. Ges. **29** Ref., 252.

am besten bewährte, war die folgende — eine nur sehr geringe Modifikation der Plöchl'schen Methode:

15 g Cuminol werden mit ungefähr der dreifachen Gewichtsmenge Äther verdünnt und dieses Gemisch auf etwa 20 g (ungefähr die dreifache Menge als theoretisch notwendig) fein gepulvertes Kaliumcyanid das man vorher ein wenig angefeuchtet hat, gegossen. Nun werden unter sorgfältiger Kühlung (mit Schnee oder zerstossenem Eis) aus einem Tropftrichter langsam 30 g rauchende Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 zugesetzt und das Reaktionsprodukt oft und gut durchgeschüttelt.

Wegen der Entwicklung reichlicher Mengen Blausäure muss die ganze Operation natürlich in einem gut ziehenden Digestorium ausgeführt werden.

Ist die Einwirkung beendet, so wird die ätherische Lösung abgegossen und zweckmässig mit Calciumchlorid getrocknet, da sonst beim darauffolgenden Verdunsten des Äthers das Wasser leicht zersetzend auf das Nitril einwirkt.

Der ölige Verdunstungsrückstand wird dann in das dreifache Volumen rauchender Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 gegossen und eine halbe Stunde lang sehr gut geschüttelt.

Hierbei löst er sich unter Dunkelwerden und Selbsterwärmung. Ist letztere eine besonders starke, so ist auch eine gute Ausbeute zu erwarten.

Nach 1- bis 2-tägigem Stehen an einem mässig

warmen Ort wird der Inhalt fest infolge der Ausscheidung von Salmiak und der gesuchten Säure.

Man verdünnt dann mit Wasser und destilliert unter Einleiten von Wasserdämpfen so lange, bis das Destillat klar übergeht. Hierdurch wird unverändertes Cuminol, welches trotz des Überschusses der Blausäure nicht in Reaktion getreten ist, entfernt. Es kann aus dem Destillat durch Ausäthern zurückgewonnen werden.

Beim Erkalten der im Destillationskolben zurückgebliebenen Lösung scheidet sich die Isopropylmandelsäure neben ziemlich viel Harz aus. Man befreit die Säure vom Harze, indem man das Gemisch mit concentrierter Sodalösung behandelt, den ungelösten Rückstand abfiltriert und in dem Filtrate die Säure mit Salzsäure wieder ausfällt.

Hierdurch wird die Isopropylmandelsäure in ziemlich reinem Zustande abgeschieden und kann dann abgesaugt und auf Thon getrocknet werden.

Das zurückgebliebene Harz enthält noch grosse Mengen von Isopropylmandelsäure eingeschlossen. Um diese zu gewinnen, kocht man es mit concentrierter Sodalösung. Das Harz ist in kochender Sodalösung nicht ganz unlöslich; beim Erkalten und auf Zusatz von viel Wasser scheidet es sich aber wieder vollständig aus und kann dann nach längerem Stehen abfiltriert werden. Aus dem Filtrate wird die Isopropylmandelsäure, wie oben erwähnt, gewonnen.

Die Ausbeute betrug meistenteils nur 30 % der

theoretisch möglichen, wahrscheinlich weil die Addition der Blausäure an den Aldehyd nur unvollständig gewesen war; beim Übertreiben mit Wasserdämpfen wurde nämlich eine Menge unverändertes Cuminol zurückerhalten.

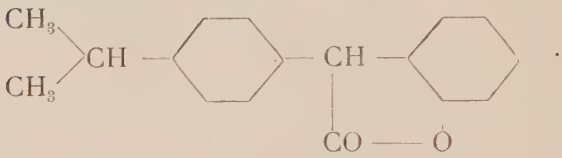
Doch gelang es einmal, die Ausbeute bis auf mehr als 80 % zu steigern, ohne dass festgestellt werden konnte, welchem Umstande dies zu verdanken war.

Die Isopropylmandelsäure schmilzt, übereinstimmend mit den Angaben von Raab, bei 158° und ist in Alkohol und Äther leicht löslich; in Benzol ist sie weniger und in Wasser schwer löslich. Nach Plöchl löst sich 1 Teil Säure in 530 Teilen Wasser von 21°.

II.

Condensation von Isopropylmandelsäure mit Phenol.

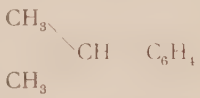
p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäurelacton [1].



Die Condensation von Isopropylmandelsäure und Phenol wird auf folgende Weise ausgeführt :

Ein Gemisch von 5 g fein geriebener Isopropyl-

[1] Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Bezeichnung « Cumyl » nur dem Rest



des Cumols, $C_3H_7 . C_6H_5$, zukommt. Bedauerlicherweise bezeichnet man vielfach fälschlich den Rest

des Cuminalkohols, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2OH$, als Cumyl, statt als Cuminyl, vgl. Ber. d. D. chem. Ges. **20,** 2414, wo die Verbindung von der Formel

irrig Cumylamin statt Cuminylamin genannt wird.

mandelsäure (1 Mol.) und 5 g Phenol (2 Mol.) wird in einem Kolben mit 20 g Schwefelsäure von 73 % (specifisches Gewicht 1,652) auf dem Drahtnetz unter Umschütteln langsam erwärmt.

Hierbei erhält man nach kurzer Zeit eine klare Lösung, die bei stärkerem Erhitzen sich trübt und dann eine klare bräunliche Ölschicht abscheidet.

Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit auf 125°-130°, lässt, ohne direkt abzukühlen, von selbst erkalten und fügt dann ungefähr 50-60 ccm Wasser zu.

Hierbei erwärmt sich das Gemisch wieder. Beim Abkühlen wird die Ölschicht einigermassen fest, und man kann darauf die Schwefelsäure abfiltrieren oder abdekantieren.

Die feste Masse wird sodann mit Wasser abgespült und in einem Porzellanmörser mit einer kalten concentrierten Lösung von Natriumcarbonat gut durchgeknetet. Hierdurch geht eine gleichzeitig gebildete Säure (die p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure) als Natriumsalz in Lösung, und es bleibt ein schwach rosa gefärbtes Pulver zurück. Dieses Pulver wird schnell abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und auf Thon oder Filtrierpapier getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung krystallisiert aus gewöhnlichem (93-prozentigem) Alkohol in schönen, weissen Prismen, die sich bei der Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop als monoklin erwiesen.

Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator schmelzen sie bei 95°.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals umkrystallisiert und bei 60-65° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Diese Analyse (sowie alle folgenden Kohlenwasserstoffbestimmungen) wurde mit Bleichromat ausgeführt und ergab folgende Resultate :

I. 0,2315 g Substanz gaben
0,6837 g Kohlendioxyd und
0,1375 g Wasser.

II. 0,2086 g Substanz gaben
0,6190 g Kohlendioxyd und
0,1246 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$:
	I.	II.	
C =	80,54 %	80,93 %	80,95 %
H =	6,59 %	6,63 %	6,35 %

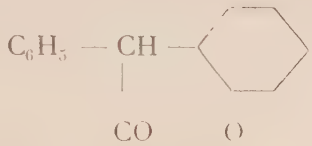
Die Analyse beweist für die Verbindung die Zusammensetzung nach der Formel $C_{17}H_{16}O_2$.

Nach Analogie mit den entsprechenden Condensationsvorgängen bei der Mandelsäure ist die Verbindung aus je einem Molekül Isopropylmandelsäure und Phenol im Sinne der Gleichung

$$C_3H_7C_6H_4 — CH(OH) — COOH + C_6H_5OH = C_{17}H_{16}O_2 + H_2O$$

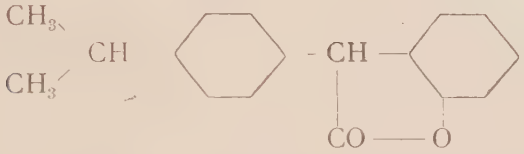
entstanden.

Für das Lacton aus Mandelsäure und Phenol ist von Bistrzycki und Flatau die Constitutionsformel



bewiesen worden.

Man ist demnach berechtigt, dem vorliegenden Lacton die Formel



zu erteilen und es als p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäurelacton zu bezeichnen.

Dieses Lacton ist sehr leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Chloroform, dagegen unlöslich in Wasser.

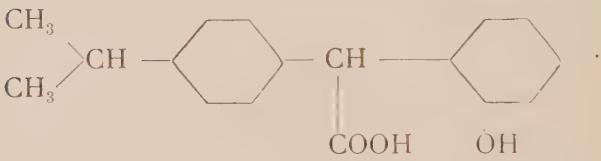
Ausbeute:

Aus 5 g Isopropylmandelsäure 2,35 g reines Lacton, d. i. 36 % der theoretisch zu erwartenden Menge.

Das neben dem Lactone gleichzeitig entstehende zweite Condensationsprodukt die p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure wird später beschrieben werden.

Zunächst sollen die Derivate des oben beschriebenen Lactons angeschlossen werden.

p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäure,



Wie jedes Lacton lässt sich auch das soeben beschriebene durch wässerige Alkalilaugen leicht in das Alkalisalz der zugehörigen Oxysäure, in diesem Falle der p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäure, überführen.

Wendet man statt der Alkalihydroxyde Sodalösung an, so erfolgt die Aufspaltung des Lactonringes viel langsamer und ist erst nach halbstündigem Kochen eine vollständige.

Verdünnte Salzsäure scheidet dann aus der Sodalösung nicht etwa unverändertes Lacton wieder aus, sondern man erhält einen Körper, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 103° schmilzt und auch schon in kalter Sodalösung leicht löslich ist.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals umkrystallisiert und bei 65° getrocknet.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

0,2321 g Substanz gaben
0,6420 g Kohlendioxyd und
0,1461 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$:
C = 75,44 %	75,55 %
H = 6,99 %	6,66 %

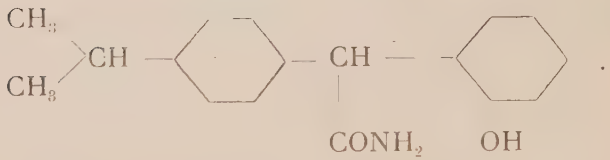
Die hier entstandene Verbindung enthält also ein Molekül Wasser mehr, als die zuerst beschriebene, und es unterliegt keinem Zweifel, dass hier die p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäure von der Formel

vorliegt.

Die Ausbeute war ziemlich gut.

Die Säure ist in kaltem Benzol, Toluol, Alkohol und Äther leicht löslich, dagegen in Ligroin und Wasser schwer löslich.

p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäureamid,



Die Fähigkeit der Lactone, Ammoniak zu addieren, ist schon von Fittig und dessen Schülern [1] gezeigt und neuerdings auch von G. Cramer [2] bezüglich der γ-Lactone aus Mandelsäure und Phenolen festgestellt worden.

Gleichzeitig wurde von Cramer die Constitution der entstehenden Verbindungen als den Säureamiden entsprechend bewiesen.

Die Aufspaltung mittelst Ammoniak wurde auch bei dem p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäurelacton versucht.

2 g des eben genannten Lactons wurden mit ungefähr 30 ccm einer kalten und sehr concentrierten Lösung von Ammoniak in einer Pulverflasche übergossen und unter häufigem Umschütteln in der Kälte mehrere Tage lang stehen gelassen.

Nach kurzer Zeit konnte man bereits eine Einwirkung wahrnehmen, indem das anfangs schwere, weisse, krystallinische Pulver in einen leichten,

[1] Liebig's Ann. **256**, 147.
[2] G. Cramer, Inaug-Diss., Freiburg, Schweiz, 1897.

gelben, flockigen Niederschlag überging. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf Thon getrocknet.

Zur Analyse wurde die Substanz in ungefähr 60° warmem Alkohol gelöst, aus welchem sie nach vorsichtigem Zusatz einer geringen Menge warmen Wassers in feinen, glänzenden Nadeln ausfiel.

Diese hatten allerdings keinen scharfen Schmelzpunkt, indem bei 128° sich ein Gas entwickelte und dann die Substanz bei 140-142° schmolz.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert und gab dann einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt von 145°.

Die Analyse der im Vakuumexsiccator bis zum konstanten Gewicht getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen :

0,2152 Substanz gaben 10,5 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 704,5 mm Barometerstand [1].

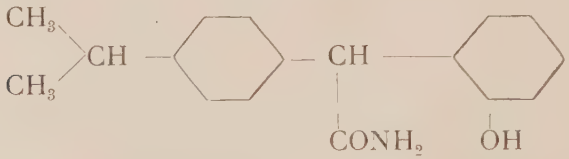
Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N$:
N = 5,26 %	5,20 %

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung wurde bei

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. der D. chem. Ges. XIII, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen. Der Barometerstand ist stets auf 0° reduciert angegeben.

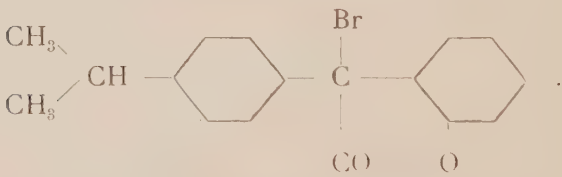
dem analogen später beschriebenen p-Cumyl-p-kresyl-essigsäureamid ausgeführt.

Der Verbindung kommt in Analogie mit den von Cramer beschriebenen Amiden die Constitutionsformel :



zu, und sie ist demgemäss als p-Cumyl-o-oxyphenyl-essigsäureamid zu bezeichnen.

Versuch zur Darstellung von p-Cumyl-o-oxyphenyl-bromessigsäurelacton,



2 g p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäurelacton wurden in 8 g Benzol gelöst. Unter mässigem Erwärmen der Lösung (durch Eintauchen in ein Wasserbad von 50-70°) wurden dann 1,5 g Brom (entsprechend 2 1/1 Atomen), die in 3 g Benzol gelöst waren, allmählich und unter gutem Umschütteln zugesetzt.

Sofort war eine starke Entwicklung von Brom-

wasserstoffdämpfen zu bemerken, während das Brom rasch aufgenommen wurde.

Als die Einwirkung beendet war, d. h. auf Zusatz neuer Mengen Broms keine Absorption mehr stattfand, wurde die Lösung in eine Glasschale gegossen, und diese in einen Vakuumexiccator über dickflüssiges Paraffin [1] und Natronkalk gestellt.

Durch häufigen Zusatz von Ligroin wurde das Verdunsten des Benzols erheblich erleichtert.

Leider aber gelang es nicht, das Reaktionsprodukt zum Krystallisieren zu bringen. Es wurde, nachdem alles Ligroin und Benzol verdunstet war, in absolutem Äther aufgenommen, kam aber auch aus diesem nur als Öl heraus.

Der Schmelzpunkt der bisher erhaltenen analogen bromierten Lactone aus der Mandelsäure und Phenolen lag immer bedeutend tiefer als derjenige der Lactone selbst. Da nun das vorliegende Lacton noch tiefer als das analoge o-Oxydiphenylessigsäurelacton (Smp. 114°) schmilzt, wird wohl der entsprechend noch niedrigere Schmelzpunkt der Bromverbindung ein Hauptgrund ihrer öligen Beschaffenheit sein. (Die später beschriebene homologe Verbindung aus dem p-Kresol schmilzt bei 63°).

Das Öl war stark bromhaltig. Auf eine Brombestimmung wurde verzichtet, da das ölige Produkt keinerlei Garantieen für Reinheit bot.

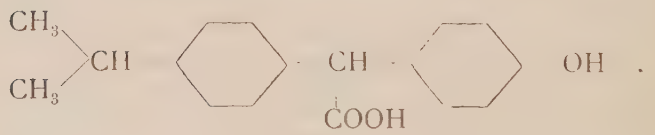
[1] Vgl. Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1294.

Ich hoffte jedoch, durch Austausch des Bromatoms gegen eine Äthoxygruppe zu einer krystallisierten Verbindung zu gelangen.

Die bisher dargestellten Alkyloxyverbindungen dieser Art zeichnen sich nämlich sonst allgemein durch eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Es wurde also das Bromprodukt mit wässerigem Alkohol eine Zeit lang unter Rückfluss gekocht [1]; beim Erkalten schied sich jedoch auch hier die Äthoxyverbindung nur als Öl aus, an welchem alle Krystallisationsversuche scheiterten.

Auf eine Analyse wurde demgemäss auch hier verzichtet.

p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure,



Bei der Condensation von Isopropylmandelsäure mit Phenol entsteht neben dem beschriebenen Lacton, wie schon bemerkt, eine zweite Verbindung, welche sich durch ihre Löslichkeit in Sodalösung als eine Säure charakterisierte und auf Grund dieser Löslichkeit auch von dem Lactone getrennt wurde.

[1] Bistrzycki und Flatau, Ber. d. D. chem. Ges. **30,** 128.

Bei Anwendung von sehr concentrierter Sodalösung scheidet sich das Natriumsalz der Säure nach einiger Zeit von selber aus. Es kann abgesaugt und in reinem Wasser wieder gelöst werden. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann die gesuchte Säure direkt in schöner Form ab. Ist das Natriumsalz aber nicht von selbst ausgefallen, dann wird die alkalische Lösung mit 50-prozentiger Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und hierdurch zunächst die Verunreinigungen als Öl ausgefällt. Nach dem Abdekantieren wird zur Lösung nunmehr Salzsäure hinzugefügt, die ausgeschiedene freie Säure abgesaugt und auf Thon getrocknet.

Die Säure wurde anfangs immer aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Hierdurch erleidet man jedoch zu grosse Verluste. Die beste Ausbeute erhält man, wenn man die Substanz in Alkohol löst und zu der noch heissen Lösung ziemlich viel Wasser zusetzt.

Die Säure kommt dann nach kurzem Stehen in schwach rötlich gefärbten, mikroskopisch kleinen Nadeln heraus, die bei 142-143° schmelzen.

Bei 100-105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, lieferte die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2336 g Substanz gaben
0,6450 g Kohlendioxyd und
0,1488 g Wasser.

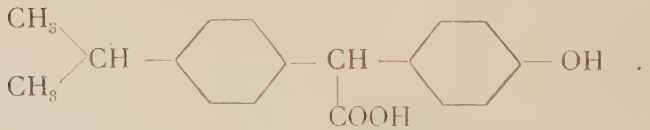
Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$:
C = 75,30 %	75,55 %
H = 7,07 %	6,66 %

Die Verbindung hat also die Bruttoformel $C_{17}H_{18}O_3$ und ist aus je einem Molekül Isopropylmandelsäure und Phenol durch Austritt von einem Molekül Wasser entstanden nach der Gleichung :

$$C_{11}H_{14}O_3 + C_6H_6O = C_{17}H_{18}O_3 + H_2O.$$

Wie schon bei der in der Einleitung erwähnten, ganz analog verlaufenden Condensation von Mandelsäure mit Phenol von Bistrzycki und Flatau nachgewiesen wurde, ist die in jener Reaktion gebildete Säure dadurch entstanden, dass die Carbinolgruppe der Mandelsäure mit dem zur Phenolhydroxylgruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoffatom als Wasser ausgetreten ist. Das Gleiche ist hier anzunehmen.

Die vorliegende Säure besitzt also die Formel :



Die Ausbeuten an dieser p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure ist noch besser als die an Lacton : Aus den 5 g Mandelsäure erhielt ich 3,13 g Säure, d. i. eine Ausbeute von 49 % der von der Theorie verlangten.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, dagegen in Wasser schwer löslich und in Ligroin unlöslich.

Hier sei ein Versuch erwähnt, an Stelle der Isopropylmandelsäure ihr Nitril mit Phenol zu condensieren. Bistrzycki und Simonis[1] haben nämlich gezeigt, dass aus Mandelsäurenitril und Phenolen unter der Einwirkung von 73-prozentiger Schwefelsäure sehr leicht das gleiche Condensationsprodukt gebildet wird, welches bei Verwendung der Mandelsäure entsteht:

$$C_6H_5 — CHOH — CN + C_6H_5OH + H_2SO_4$$

$$C_6H_4 — CH — C_6H_4 + NH_4 . HSO_4 .$$

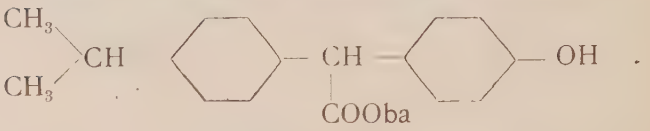
$$CO — O$$

Wegen der leichten Zugänglichkeit und grösseren Billigkeit des Nitrils empfiehlt sich dessen Anwendung statt der Mandelsäure.

Leider gelang es nicht, die entsprechende Phenolcondensation mit dem Cuminolcyanhydrin (Isopropylmandelsäurenitril) durchzuführen, weil dabei völlige Verharzung des Reaktionsgemisches eintritt.

[1] Vergl. H. Simonis, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), 1897.

p-cumyl-p-oxyphenylessigsaures Baryum,



Die p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure ist eine ziemlich starke Säure, wie schon die Thatsache beweist, dass sie aus der verdünnten Lösung ihres Natriumsalzes durch verdünnte Essigsäure nicht fällbar ist. Sie zersetzt auch Baryumcarbonat unter Bildung eines Barytsalzes.

1 g der Säure wurde mit einer doppelt so grossen Gewichtsmenge Baryumcarbonat, als theoretisch erforderlich war (mit 0,8 g), unter Zusatz von ziemlich viel Wasser $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler gekocht.

Die Säure löste sich mit schwach rosa Färbung. Die Lösung wurde von dem überschüssigen Baryumcarbonat abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft.

Beim Erkalten kommt das Salz in fast farblosen Krystallen heraus.

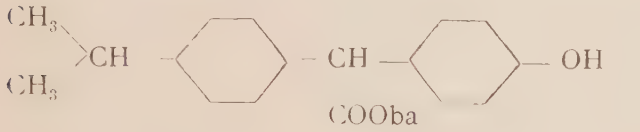
Nachdem diese an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden waren, verloren sie beim darauffolgenden Trocknen bei 125° nicht merklich an Gewicht, erwiesen sich also krystallwasserfrei.

Beim Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure gaben dann :

0,4530 g Substanz
0,1542 g Baryumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_8ba$:
Ba = 20,02 %	20,12 %

Es liegt hier also das neutrale Salz der p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure vor von der Formel :



Versuche zur Esterifizierung der p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure.

1 g p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure wurde mit überschüssigem Alkohol, der 3 % Salzsäuregas enthielt [1], ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Alkohol verdampft, etwas Wasser und einige Tropfen einer 10-prozentigen Lösung von Natriumcarbonat zugesetzt, um die Salzsäure und die unveränderte Parasäure zu neutralisieren.

Es blieb ein fester Kuchen zurück, der in Äther aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen wurde.

Die ätherische Lösung wurde mit Calciumchlorid

[1] Methode von Fischer und Speier. Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1150, 3252; vgl. Liebig's Ann. **65**, 357.

getrocknet und der Äther im Vakuumexsiccator verdunstet.

Erst nach mehrtägigem Stehen wurde der Rückstand fest. Er wurde auf Thon gestrichen, um ihn von beigemengten Schmieren zu befreien, dann wurde versucht, ihn aus Benzol unter Zusatz von Ligroin zum Krystallisieren zu bringen, was ohne weiteres nicht gelang; beim Verdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator hinterblieb wieder ein öliger Rückstand, der erst nach längerer Zeit erstarrte.

Darauf wurde versucht, diesen Rückstand mittelst absolutem Alkohol und Äther zur Krystallisation zu bringen, aber auch ohne Erfolg. Falls das Öl fest wurde, bildete es eine klebrige Masse, die einen unscharfen Schmelzpunkt (45-50°) zeigte. An eine Analyse konnte unter diesen Umständen nicht gedacht werden.

Es wurde dann weiter versucht, den p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure methylester zu erhalten, da die Methylverbindungen manchmal leichter krystallisieren als die Äthylverbindungen.

Der Ester wurde auf dieselbe Weise, wie vorher beschrieben, dargestellt, indem statt Äthylalkohol Methylalkohol zur Verwendung kam.

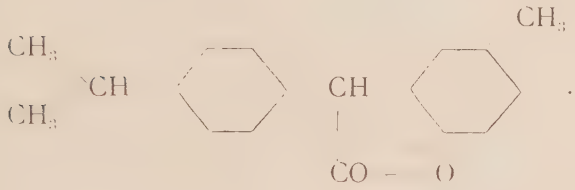
Auch hierbei wurde eine feste, gelbliche Masse erhalten, die an der Luft sehr leicht zerfliesslich war und sich dabei rötlich färbte.

So war auch hier keine krystallisierte, analysenreine Substanz zu erhalten.

III.

Condensation von Isopropylmandelsäure mit p-Kresol.

p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton,



Die Condensation der Isopropylmandelsäure mit p-Kresol verläuft analog derjenigen mit Phenol.

Die Behandlung des Condensationsproduktes mit concentrierter Sodalösung ist hierbei jedoch nicht erforderlich, da sich hier keine Parasäure bilden kann (indem die Parastellung zum Phenolhydroxyl besetzt ist). Dementsprechend ist die Ausbeute an Lacton bedeutend besser. Sie betrug selbst nach dem Umkrystallisieren nach 80 % der nach der Theorie zu erwartenden.

Da dieses Lacton leichter als das vorige in grösserer Menge zu erhalten ist, wurde es eingehender als das Phenolderivat untersucht.

10 g Isopropylmandelsäure wurden mit 8,4 g p-Kresol (entsprechend 1 ½ Molekülen) condensiert.

Das Rohprodukt wurde direkt aus heissem Alko-

hol umkrystallisiert und schied sich daraus in weissen Nadeln aus, die bei 114° schmelzen. Sie sind in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform und Ligroin sehr leicht löslich, in Wasser dagegen sehr schwer löslich.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen :

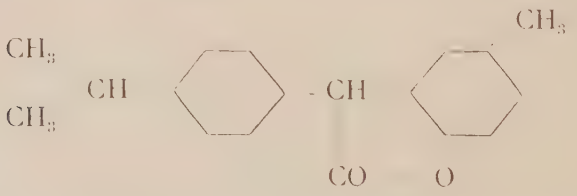
0,2396 g Substanz gaben
0,7128 g Kohlendioxyd und
0,1535 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:
C = 81,14 %	81,20 %
H = 7,11 %	6,77 %

Sie bestätigte also die vorauszusehende Zusammensetzung der Verbindung, nämlich $C_{18}H_{18}O_2$. Es hat sich demgemäss hier wie früher ein Molekül Isopropylmandelsäure mit einem Molekül p-Kresol vereinigt im Sinne der Gleichung :

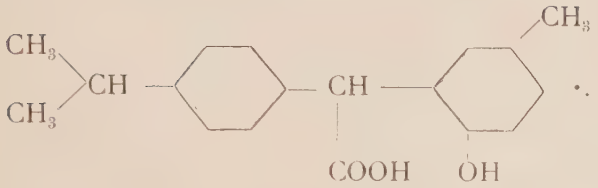
$$C_{11}H_{14}O_3 + C_7H_8O = C_{18}H_{18}O_2 + 2\ H_2O.$$

Das entstandene Lacton besitzt seiner Entstehungsweise nach die Formel



und ist als p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton zu bezeichnen.

p-Cumyl-p-kresylessigsäure,



Kocht man p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton einige Zeit mit Natriumcarbonatlösung, so wird es zum Natriumsalz der entsprechenden Säure aufgespalten. Bei vorsichtigem Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt die freie Säure aus.

Hierbei muss die Lösung durch Eintragen von Eisstücken gut abgekühlt werden, da die Säure sonst ölig ausfällt und dann schwerer zu reinigen ist.

Die ausgeschiedene rohe Säure wird abfiltriert, getrocknet und aus Benzol-Ligroin unter schliesslicher Abkühlung in einer Kältemischung umkrystallisiert.

Man erhält sie so in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 118-119°. Diese lösen sich leicht in kalter verdünnter Sodalösung, wodurch ihre Säurenatur bewiesen ist. Im übrigen zeigen sie dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Lacton.

Bei längerem Erhitzen auf 90-100° spaltet sich unter Rückbildung des Lactons ein Molekül Wasser ab.

Die Substanz durfte deshalb zur Analyse nur im

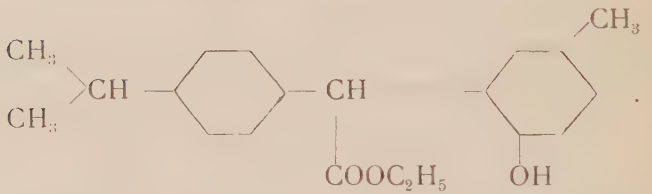
Vakuumexsiccator und dann im Trockenschrank bei 60° getrocknet werden.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

0,2060 g Substanz gaben
0,5720 g Kohlendioxyd und
0,1356 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$:
C = 75,72 %	76,05 %
H = 7,31 %	7,04 %

p-Cumyl-p-kresylessigsäureäthylester,



Nach Angaben von Swarts [1] und andern sollen Halogenwasserstoffe auf Lactone so einwirken, dass der Lactonring gelöst und Halogenwasserstoff aufgenommen wird unter Bildung von halogenierten Säureestern.

G. Cramer [2] hat gezeigt, dass dies bei den

[1] Zeitschrift für Chemie **1867**, 651.
[2] Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), 1897, S. 22.

Lactonen der Phenolsäuren nicht der Fall ist, sondern dass sich hierbei die halogenfreien o-Oxysäureester bilden.

Diese Aufspaltung wurde auch bei dem p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton versucht. Es wurde in Äthylalkohol gelöst und unter starkem Abkühlen trockenes Salzsäuregas eingeleitet bis zur Sättigung. Das Gemisch wurde beim Stehen schwach gelb. Nach einigen Tagen wurde der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert und der Rückstand bis zur dauernden Trübung mit Wasser versetzt. Es krystallisierte ein Körper heraus, welcher sich bei der Prüfung auf Chlor als halogenfrei erwies.

Das Rohprodukt wurde aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert, wobei es erforderlich war, die Lösung schliesslich sehr stark abzukühlen.

Hierbei schied sich die Substanz in feinen, weissen Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 99-100° zeigten.

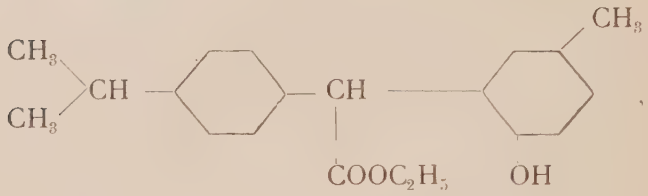
Zur Analyse wurde sie bei 65° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

0,1872 g Substanz gaben
0,5266 g Kohlendioxyd und
0,1362 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_3$
C = 76,72 %	76,92 %
H 8,04 %	7,69 %

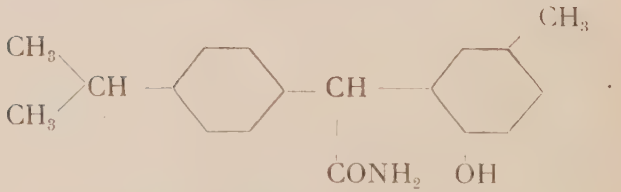
Es unterliegt der Analyse zufolge keinem Zweifel, dass sich an das p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton ein Molekül Alkohol angelagert und sich so ein Körper gebildet hat von der Formel



der p-Cumyl-p-kresylessigsäureäthylester.

Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, mit spielender Leichtigkeit löslich.

p-Cumyl-p-kresylessigsäureamid,



Die Aufspaltung des Kresyllactons durch Ammoniak geht ebenso glatt vor sich, wie es bezüglich des Oxyphenyllactons schon beschrieben wurde. Das Rohprodukt wurde erst aus Alkohol unter Zusatz von warmem Wasser umkrystallisiert, gab dann

jedoch bei der Analyse keine scharfen Zahlen; anscheinend schieden sich hierbei krystallwasserhaltige Krystalle aus, weshalb es später — und zwar mit besserem Erfolge — aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert wurde. Feine, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 151°, die beim Erhitzen sehr leicht Ammoniak verlieren und in das Lacton übergehen. Dieses wurde nach dem Umkrystallisieren des erhitzten Produktes an dem Schmelzpunkt 114° erkannt.

Die im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

I. 0,2031 g Substanz gaben
0,5690 g Kohlendioxyd und
0,1423 g Wasser.

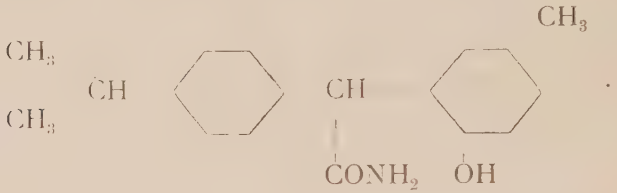
II. 0,2059 g Substanz gaben
10,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und
705 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{21}O_2N$:
	I.	II.	
C =	76,41 %	—	76,32 %
H =	7,78 %	—	7,41 %
N =	—	5,32 %	4,94 %

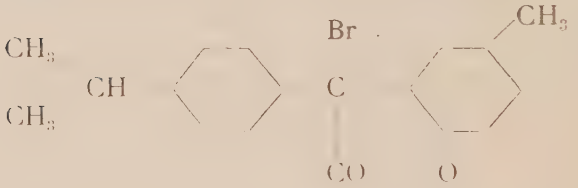
Der Körper besitzt somit, wie vorauszusehen war, die Formel $C_{18}H_{21}O_2N$.

Seinen Eigenschaften und seiner Darstellung

zufolge ist er als p-Cumyl-p-kresylessigsäureamid zu bezeichnen von der Formel



p-Cumyl-p-kresylbromessigsäurelacton,



Das Bromderivat des Kresyllactons wurde analog dem p-Cumyl-o-oxyphenylbromessigsäurelacton dargestellt, indem auf 2 g des Lactons 1,4 g Brom (etwas mehr als 2 Atome) zur Verwendung kamen.

Während es aber bei der Phenolverbindung leider nicht gelang, sie in festem Zustande zu erhalten, war das bei diesem Kresolabkömmling zu erreichen. Nach vierwöchigem Stehen im Exsiccator wurde das Rohprodukt fest. Es wurde auf Thon abgepresst. Die Ausbeute erwies sich als quantitativ.

Diese Bromverbindung wurde mehrmals aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und bildet dann

ein bräunlich gelbes Krystallpulver, das von 59° an erweichte und bei 63° schmolz. Vor der Analyse wurde es im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse (nach Carius):

I. 0,2090 g Substanz gaben
0,1172 g Silberbromid.

II. 0,2124 g Substanz gaben
0,1168 g Silberbromid.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2Br$:
	I.	II.	
Br	23,8 %	23,35 %	23,2 %

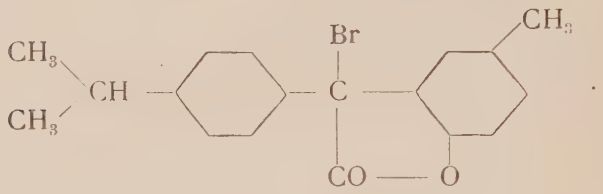
Es ist also in das p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton ein Atom Brom eingetreten. Nach Analogie der bis jetzt bromierten γ-Lactone von Phenolsäuren hat das Bromatom das Wasserstoffatom des Essigsäurerestes ersetzt.

Es gelang allerdings nicht, das Brom beim Kochen mit etwa 60-prozentigem Alkohol durch die Äthoxygruppe zu ersetzen, bezw. diese Äthoxyverbindung in reinem Zustande zu fassen.

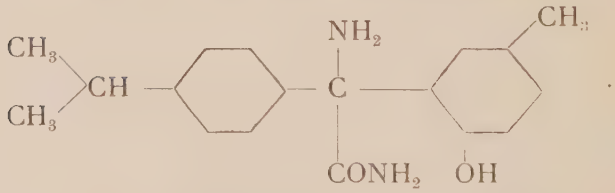
Jedoch wurde aus dem Bromprodukt durch Einwirkung von Ammoniak das p-Cumyl-p-kresylaminoessigsäureamid erhalten, d. h. eine Verbindung, in welcher das Bromatom durch die Aminogruppe ausgetauscht ist.

Damit ist bewiesen, dass sich das Bromatom nicht in einem Benzolrest befindet.

Die Verbindung ist also constituiert nach dem Schema :



p-Cumyl-p-kresylaminoessigsäureamid,

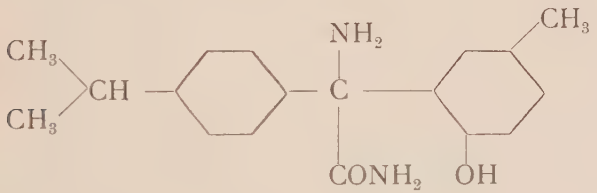


Die Einwirkung von Ammoniak auf das p-Cumyl-p-kresylbromessigsäurelacton wurde in folgender Weise ausgeführt.

2 g des bromierten Lactons wurden äusserst fein pulverisiert und mit ungefähr 50 ccm einer kalten, 35-prozentigen wässerigen Ammoniaklösung mehrere Tage lang in einem wohl verschlossenen Gefässe stehen gelassen. Die Einwirkung trat in diesem Falle nicht so schnell ein, wie bei dem nicht bromierten p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton.

Das Gemisch muss häufig umgeschüttelt werden, und falls sich das schwere Pulver zusammenklumpt, müssen diese Klumpen mittelst eines Glasstabes möglichst klein zerstossen werden. Das Pulver setzt sich dann allmählich zu leichten Flocken um, und die vorher schwach bräunliche Farbe verschwindet. Die Einwirkung ist damit beendet, und das Reaktionsprodukt kann abfiltriert werden. Dieses kann entweder aus Alkohol und Wasser oder aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert werden. Es krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkte 149-150° und ist absolut bromfrei.

Das Brom ist durch eine Aminogruppe ersetzt worden unter gleichzeitiger Aufspaltung des Lactonringes, sodass ein p-Cumyl-p-kresylglycocollamid von der Formel



sich gebildet hat.

Die im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2034 g Substanz gaben
17,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und
711,8 mm Barometerstand.

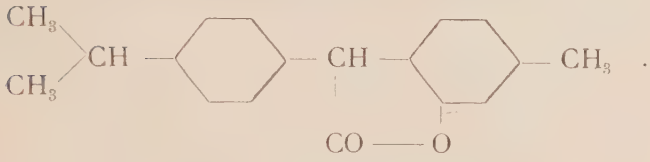
Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_2N_2$:
N = 9,27 %	9,39 %

Da das Material ausgegangen war und die Neudarstellung wohl 6 Wochen in Anspruch nimmt, wurde von der Kohlenwasserstoffbestimmung abgesehen.

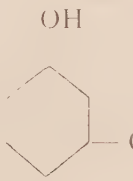
IV.

Condensation von Isopropylmandelsäure mit m-Kresol.

p-Cumyl-m-kresylessigsäurelacton,



Im m-Kresol,



ist die Parastellung zum Hydroxyl unbesetzt. Bei der Condensation mit Isopropylmandelsäure sind also, wie für das gewöhnliche Phenol gezeigt wurde, zwei Verbindungen zu erwarten : das Ortholacton und die Parasäure. In der That wurden diese beiden Körper erhalten, die Säure allerdings nur in Form ihres Natriumsalzes. Im Condensationsprodukte wird die Parasäure durch Behandeln mit Sodalösung von dem Lactone getrennt.

Es wurden 5 g Isopropylmandelsäure in der auf S. 22 beschriebenen Weise mit 4,2 g m-Kresol condensiert und hieraus 2,8 g Lacton gewonnen, d. i. eine Ausbeute von 40 % der theoretischen. Das Lacton krystallisiert aus Alkohol in weissen, spitzen Nadeln, die bei 106-107° schmelzen und in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich sind.

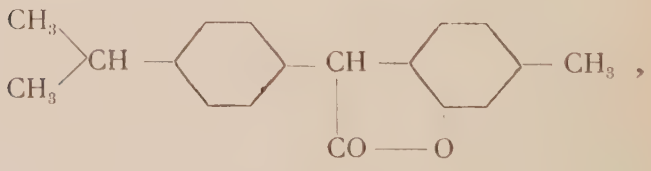
Zur Analyse wurde das Lacton zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 80-85° getrocknet.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung des Lactons :

0,2036 g Substanz gaben
0,6061 g Kohlendioxyd und
0,1288 g Wasser.

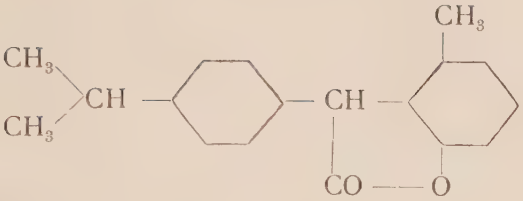
Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:
C = 81,19 %	81,20 %
H = 7,02 %	6,77 %

Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob diesem Lacton die Formel :

I. 

oder

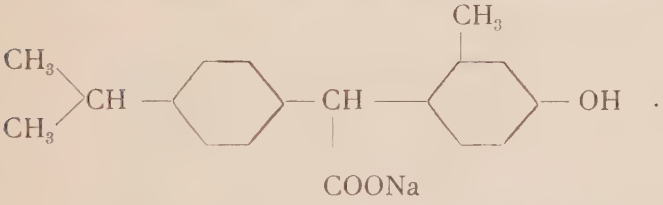
II.



zukommt.

Wahrscheinlicher ist die Formel I, da bekanntlich [1] benachbarte Trisubstitutionsprodukte des Benzols, wie ein solches durch Formel II dargestellt wird, sich nicht leicht bilden.

p-cumyl-p-oxy-o-tolylessigsaures Natrium,



Die p-Cumyl-p-oxy-o-tolylessigsäure, welche bei der vorhin erwähnten Behandlung des Condensationsproduktes in die Sodalösung überging, fällt selbst bei noch so vorsichtigem Versetzen mit Säuren nur als braune, schmierige Masse heraus, an welcher alle Versuche, sie in krystallisierte Form zu bringen, scheiterten. Das Produkt wurde deshalb wieder in Soda gelöst und die Schmieren ausgeäthert.

Beim Eindampfen der Sodalösung krystallisiert

[1] Vgl. z. B. V. Meyer-Jacobsen, II, 404.

das Natriumsalz in weissen Blättchen aus. Es wurde nun nochmals versucht, hieraus die Säure zu erhalten, aber beim Versetzen der wässerigen Lösung des reinen Natriumsalzes mit Säuren fällt jene doch nur harzig aus und lässt sich auf keine Weise umkrystallisieren.

Auf eine Analyse der freien Säure musste deshalb verzichtet werden. Statt dessen wurden die schönen Blättchen des Natriumsalzes einer Analyse unterzogen.

Zunächst wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt.

0,6736 g Substanz, an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, verloren beim andauernden Erhitzen auf 125° 0,1968 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_8Na + 7\ H_2O$:
H_2O = 29,22 %	29,17 %

In diesem so entwässerten Salz wurde nun eine Natriumbestimmung ausgeführt :

0,4298 g Substanz lieferten beim Abrauchen mit concentrierter Schwefelsäure 0,0991 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{19}O_8Na$:
Na 7,47 %	7,52 %

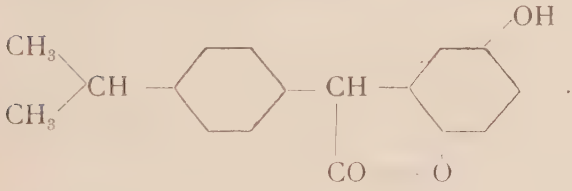
Das Salz krystallisiert also mit 7 Molekülen Krystallwasser. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 100° in seinem eigenen Krystallwasser.

Wasserfrei bildet es eine glasige, sehr hygroskopische Substanz.

V.

Condensation von Isopropylmandelsäure mit Hydrochinon.

p-Cumyl-p-dioxyphenylessigsäurelacton.



Das Verfahren zur Condensation von Isopropylmandelsäure mit Hydrochinon weicht insofern von der gewöhnlichen Weise ab, als es hier notwendig ist, die Reaktion bei 145-150° vorsichgehen zu lassen.

Unterhalb dieser Temperatur scheidet sich überhaupt keine Ölschicht ab.

5 g Isopropylmandelsäure wurden mit 4,3 g Hydrochinon (1 ½ Molekül) condensiert. Es erwies sich als zweckmässig, das feste Condensationsprodukt mit Sodalösung zu behandeln, die sich durch Oxydation des überschüssig angewandten Hydrochinons tief braun färbte. Das rohe Lacton bleibt hierbei ungelöst. Es wurde abfiltriert und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält schwach rot gefärbte, gut

ausgebildete Krystalle, die einen scharfen Schmelzpunkt von 176-177° zeigen.

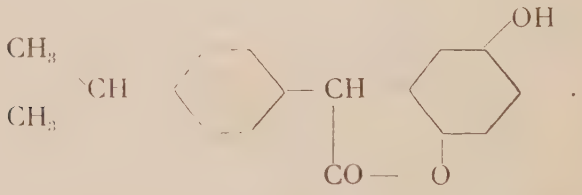
Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Alkohol umkrystallisiert und wurde so rein weiss erhalten. Beim Trocknen bei 100-105° färbte sie sich wieder ganz schwach rosa.

Analyse :

0,2161 g Substanz gaben
0,6018 g Kohlendioxyd und
0,1197 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:
C = 75,95 %	76,12 %
H = 6,15 %	5,97 %

Der Analyse und der Entstehungsweise nach liegt das erwartete p-Cumyl-hydrochinylessigsäurelacton vor.



Es ist in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Ligroin und Wasser unlöslich.

Die isomeren Dioxybenzole, das Brenzkatechin und Resorcin, sowie das Methylhomologe des letzteren, das Orcin, wurden auch auf ihre Condensationsfähigkeit mit Isopropylmandelsäure untersucht. Jedoch liessen sich die entstandenen Condensationsprodukte nicht fassen.

Diese Thatsache war nicht befremdend, indem die Condensationen der letztgenannten Dioxybenzole schon mit gewöhnlicher Mandelsäure allerhand Schwierigkeiten boten [1].

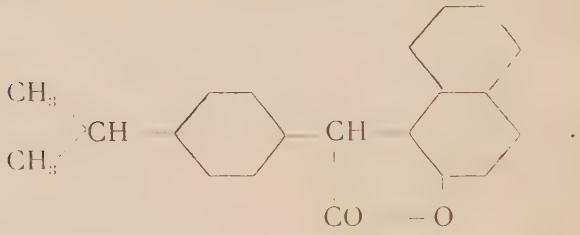
Ferner wurden mit m-Xylenol Versuche angestellt, hierbei jedoch das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

[1] Vgl. Simonis, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), 1897.

VI.

Condensation von Isopropylmandelsäure mit β-Naphtol.

p-Cumyl-β-oxy-α-naphtylessigsäurelacton,



Die bisher besprochenen Verbindungen waren Condensationsprodukte von Isopropylmandelsäure mit Oxybenzolen. Ausser diesen Condensationen gelang mir aber auch eine solche mit einer kohlenstoffreicheren Oxyverbindung, dem β-Naphtol.

Dasselbe wurde auch schon mit der Mandelsäure condensiert, während das α-Naphtol und Anthranole nicht zu dem gewünschten Resultate führten.

5 g Isopropylmandelsäure wurden mit 4 g β-Naphtol (1 ½ Molekül) in der gewöhnlichen Weise condensiert.

Da bei dem β-Naphtol die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt ist, war die Bildung einer Parasäure nicht zu erwarten. Das Rohprodukt wurde deshalb

direkt aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich weisse, stark glänzende Blättchen aus, die einen Schmelzpunkt von 118° besassen. Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals umkrystallisiert und bei 80-90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

0,2042 g Substanz gaben
0,6230 g Kohlendioxyd und
0,1129 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_2$:
C = 83,20 %	83,44 %
H = 6,14 %	5,96 %

Demgemäss besitzt der Körper die Bruttoformel $C_{21}H_{18}O_2$, d. h. er ist aus je einem Molekül Isopropylmandelsäure und β-Naphtol entstanden im Sinne der Gleichung:

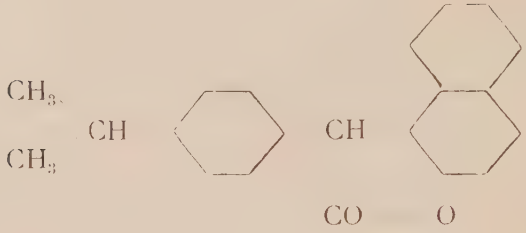
$$C_{11}H_{11}O_3 + C_{10}H_7OH = C_{21}H_{18}O_2 + H_2O.$$

Bistrzycki und Flatau halten für das Mandelsäure-β-Naphtollacton die Zusammensetzung als β-Oxy-α-naphtylessigsäurelacton für wahrscheinlich [1].

Es liegt auch hier kein Grund zu einer ander-

[1] Vgl. auch Simonis, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), 1897.

weitigen Annahme vor, weshalb man die obige Verbindung wohl als nach der Formel

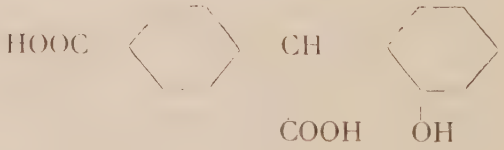


constituiert betrachten kann.

Das p-Cumyl-β-oxy-α-naphtylessigsäurelacton ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als die anderen Lactone. In Wasser und Ligroin ist es unlöslich.

Die Ausbeute war sehr befriedigend.

Zum Schlusse seien noch einige Versuche erwähnt, die Isopropylgruppe in dem p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäurelacton mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in die Carboxylgruppe überzuführen, um so zu einer Dicarbonsäure von der Formel



zu gelangen.

Es wurden jedoch grösstenteils nur harzige Substanzen erhalten neben kleinen Mengen einer krystallinischen Substanz vom ungefähren Schmelzpunkt 107°, die wegen zu geringer Ausbeute nicht näher untersucht werden konnten.

Zusammenfassung.

Durch die vorstehende Arbeit wurde festgestellt, dass die Condensationen von Phenolen mit p-Isopropylmandelsäure im grossen und ganzen ähnlich denjenigen mit der Mandelsäure verlaufen. Die Condensationen bieten jedoch bei weitem grössere Schwierigkeiten, indem die Reaktionsprodukte bezw. deren Derivate einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt besitzen und oft erst nach monatelangem Stehen zur Krystallisation zu bringen sind.

Die Condensation von Isopropylmandelsäure mit Hydrochinon tritt nur ein beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf eine höhere Temperatur, als gewöhnlich erforderlich ist.

An neuen Verbindungen wurden dargestellt :

1. p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäurelacton,
2. p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäure,
3. p-Cumyl-o-oxyphenylessigsäureamid,
4. p-Cumyl-p-oxyphenylessigsäure nebst Baryumsalz,
5. p-Cumyl-p-kresylessigsäurelacton,

6. p-Cumyl-p-kresylessigsäure,
7. p-Cumyl-p-kresylessigsäureäthylester,
8. p-Cumyl-p-kresylessigsäureamid,
9. p-Cumyl-p-kresylbromessigsäurelacton,
10. p-Cumyl-p-kresylaminoessigsäureamid,
11. p-Cumyl-m-kresylessigsäurelacton,
12. p-cumyl-p-oxy-o-tolylessigsaures Natrium,
13. p-Cumyl-p-hydrochinylessigsäurelacton,
14. p-Cumyl-β-oxy-α-naphtylessigsäurelacton.

Lebenslauf.

Am 17. August 1873 wurde ich, Thor Thommesen, in Arendal (Norwegen), als Sohn des im Juli 1897 daselbst verstorbenen Fabrikanten Jens T. Thommesen und seiner Ehefrau Birgitte, geb. Jensen, geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Meine Schulbildung genoss ich im Gymnasium meiner Vaterstadt, das ich im Juli 1892 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Von Ostern 1893 bis Ostern 1895 studierte ich an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin, dann bis Michaelis 1896 an der dortigen Universität und zwar widmete ich mich an beiden Hochschulen vornehmlich der Chemie. Im Oktober 1896 folgte ich Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki nach Freiburg (Schweiz), setzte dort mein Studium noch 2 $^1/_2$ Semester fort und bestand daselbst am 25. Januar 1898 die mündliche Doktorprüfung.

Ich hörte die Vorlesungen oder besuchte die praktischen Übungen bei den Herren Baumhauer, Bistrzycki, Consentius †, Friedheim, Gabriel, de Girard, Hauck, Hertzer, Hörmann, Hirschwald, Koch, von Kowalski, von Knorre, Liebermann, Paalzow, Riedler, Rüdorff, H. W. Vogel, Will, Witt.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich meinen besten Dank aus.